



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND

MARKENAMT

Offenlegungsschrift

DE 198 08 757 A 1

(51) Int. Cl. 6:

C 11 D 3/50

C 11 D 11/00

C 11 D 17/00

(21) Aktenzeichen: 198 08 757.8

(22) Anmeldetag: 2. 3. 98

(43) Offenlegungstag: 9. 9. 99

DE 198 08 757 A 1

(71) Anmelder:

Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

Paatz, Kathleen, Dr., 40589 Düsseldorf, DE; Rähse, Wilfried, Dr., 40589 Düsseldorf, DE; Lahn, Wolfgang, 47877 Willich, DE; Kühne, Norbert, 42781 Haan, DE; Lietzmann, Andreas, 40231 Düsseldorf, DE; Larson, Bernd, Dr., 41812 Erkelenz, DE; Schambil, Fred, Dr., 40789 Monheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Duftperlen in Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, bei dem hochdosierte Duftstoff-Compounds mit Schüttgewichten oberhalb 700 g/l durch Granulation oder Preßagglomeration hergestellt, mit weiteren pulverförmigen und/oder granularen Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffen vermischt und diese Vorgemische in an sich bekannter Weise zu Formkörpern verpreßt werden. Durch die erfundungsgemäße Einarbeitung des Parfüms lassen sich Wasch- und Reinigungsmittelformkörper herstellen, die sich gegenüber herkömmlich herstellten Formkörpern durch höhere Härten und schnellere Zerfallszeiten auszeichnen.

DE 198 08 757 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, insbesondere von Waschmitteltabellenen zur Verwendung in haushaltssülichen Waschmaschinen.

5 Gegenüber pulverförmigen oder flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln weisen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine Reihe von Vorteilen auf: Sie sind leicht zu dosieren und benötigen aufgrund ihrer hohen Dichte weniger Verpackung sowie verringerte Transport- und Lagerkapazitäten. Ein weiterer wichtiger Vorteil solcher Produkte ist die Verbraucherakzeptanz, die sich nicht nur in den geschilderten convenience-Vorteilen, sondern auch mit ästhetischen Merkmalen der Formkörper begründen lässt. So haben auf dem Gebiet der maschinellen Reinigung von Geschirr die Tabletten 10 die vorher üblichen pulverförmigen Produkte in weiten Teilen vom Markt verdrängt.

Den genannten Vorteilen stehen aber auch Nachteile gegenüber, die ebenfalls im Formkörper an sich begründet liegen. So muß ein Formkörper nach der Herstellung hinreichend stabil sein, um sich ohne Bruch oder Abrieb verpacken, transportieren und lagern zu lassen. Diese Stabilitätsansforderungen bedingen eine gewisse Härte der Formkörper, die wiederum der schnellen Auflösung des Formkörpers entgegensteht. Diese Dichotomie zwischen Härte und Zerfallszeit ist 15 ein zentrales Problem der Formkörperherstellung, unabhängig davon, auf welchen Gebieten diese Formkörper eingesetzt werden sollen.

Bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern ergeben sich weitere spezifische Probleme. Während maschinelle Geschirrspülmittel in Tablettenform relativ tensidarm sind und zum überwiegenden Teil aus gut löslichen Bestandteilen zusammengesetzt sind, beinhalten beispielsweise Textilwaschmittel deutlich höhere Mengen an Tensiden, woraus sich Löslichkeitsprobleme ergeben, da einige Tenside zu Vergelung neigen bzw. nur langsam löslich sind. 20 Auch sind die Anforderungen, die an ein Textilwaschmittel in Form gepreßter Formkörper gestellt werden, deutlich höher als bei Geschirrspülmitteltabellen. Im Geschirrspüler liegt die Tablette in einem Körbchen und löst sich dort während des gesamten Reinigungsvorgangs auf. In Haushaltswaschmaschinen muß ein Textilwaschmittelformkörper einerseits über die Einspülkammer dosierbar sein, also binnen Sekunden in solch kleine Partikel zerfallen, daß die Partikel 25 eingespült werden können, andererseits muß aber auch bei Dosierung über die Trommel gewährleistet sein, daß die Formkörper sich vollständig und rasch auflösen, um den Kontakt von festem, feuchten Waschmittel mit der Wäsche weitestgehend zu verhindern, um spotting-Probleme zu vermeiden.

Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten im Gegensatz zu Geschirrspülmitteltabellen weitere Inhaltsstoffe, die die Dichotomie zwischen Härte und Zerfallszeit weiter verstärken. Während Geschirrspülmittel in der Regel nicht 30 mit Duftstoffen ausgerüstet sind, kommt Parfüm bei Wasch- und Reinigungsmitteln eine hohe Bedeutung zu: Einerseits sorgt die Beduftung für ein eindeutig charakterisierbares, "unverwechselbares" Produkt, andererseits ist gerade bei Waschmitteln die Beduftung der behandelten Textilien ein äußerst wichtiges Merkmal in der vom Verbraucher empfundenen Leistungscharakteristik. Duftstoffe sind aber deutlich hydrophobe Substanzen, die die Auflösung bedufteter Wasch- und Reinigungsmittel weiter erschweren, da sie beim Aufsprühen auf die Pulvergemische diese hydrophobieren. 35

Im Stand der Technik zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern existiert nur eine kleine Zahl von Veröffentlichungen, die sich mit der Einarbeitung hydrophober und hydrophobierender Substanzen in diese Formkörper befaßt.

So beschreibt die ältere deutsche Patentanmeldung 197 39 384.5 (Henkel KGaA) Wasch- und Reinigungsmittelformkörper aus verdichtetem, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel, die Tensid(e), Builder, ein Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis sowie optional weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten, und bei denen 40 das Desintegrationsmittel räumlich getrennt von hydrophobierenden Stoffen in einer abgegrenzten Region des Formkörpers vorliegt. Durch die Trennung des Desintegrationsmittels von Substanzen, die den Feuchtigkeitszutritt zum Desintegrationsmittel behindern können, weisen die in dieser Schrift beschriebenen Formkörper herausragende Auflöse-eigenschaften auf.

Diese Schrift beschreibt lediglich, wie die Desintegrationswirkung des eingesetzten Desintegrationshilfsmittels optimal 45 genutzt werden kann. Über die optimierte Einarbeitung hydrophobierender Substanzen wird nichts ausgeführt.

Die ältere deutsche Patentanmeldung 197 39 383.7 (Henkel KGaA) beschreibt Wasch- und Reinigungsmittelformkörper aus verdichtetem, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel, die wiederum Tensid(e), Builder, ein Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis sowie optional weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten, und bei denen sämtliche hydrophobierenden Stoffe auf ein Trägermaterial aufgebracht sind. Hydrophobierende Stoffe im Sinne 50 dieser Anmeldung sind beispielsweise auch Parfümöl, wobei über die Aufbringung auf die Trägermaterialien in dieser Schrift nichts ausgeführt wird.

Der vorliegenden Erfahrung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern bereitzustellen, welches als Verfahrensendprodukte Formkörper liefert, die sich durch hohe Härten und schnelle Zerfallszeiten auszeichnen. Insbesondere sollte es das Verfahren ermöglichen, Parfüm auf geeignete 55 Weise in die Formkörper zu inkorporieren, ohne dabei die Nachteile in Kauf nehmen zu müssen, die herkömmliche parfümhaltige Wasch- und Reinigungsmittelformkörper aufweisen. Es sollte also eine Möglichkeit bereitgestellt werden, parfümhaltige Wasch- und Reinigungsmittelformkörper herzustellen, die in ihren Eigenschaften parfümfreie Formkörper erreichen oder übertreffen.

Die Lösung dieser Aufgabe gelingt, wenn man hochdosierte Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen, in die 60 Wasch- und Reinigungsmittelformkörper einarbeitet, wobei die Duftstoff-Formkörper durch Granulation oder Preßagglomeration (z. B. Pelletpressen, Extrusion usw.) hergestellt werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, bei dem man hochdosierte Duftstoff-Compounds durch Granulation oder Preßagglomeration herstellt, mit weiteren pulverförmigen und/oder granularen Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffen vermischt und dieses Vorgemisch in an sich bekannte Weise zu Formkörpern verpreßt.

Zum Einsatz im erfundungsgemäßen Verfahren eignen sich hochdosierte Duftstoff-Compounds, die sich durch Granulation oder Preßagglomeration herstellen lassen. Bevorzugt sind hierbei Duftstoff-Compounds, insbesondere Duftperlen, die Schüttgewichte oberhalb von 700 g/l aufweisen. Die Herstellung von im erfundungsgemäßen Verfahren bevorzugt

einzusetzenden "Duftperlen" wird beispielsweise in der älteren deutschen Patentanmeldung 197 46 780.6 (Henkel KGaA) beschrieben. Diese Anmeldung offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Duftstoff-Formkörpern, insbesondere Duftperlen, mit Schüttgewichten oberhalb von 700 g/l, bei dem ein festes und im wesentlichen wasserfreies Vorgemisch aus

5

- a) 65 bis 95 Gew.-% Trägerstoff(en),
- b) 0 bis 10 Gew.-% Hilfsstoff(cn) sowie
- c) 5 bis 25 Gew.-% Parfüm

einer Granulation oder Preßagglomeration unterworfen wird.

10

Bevorzugte Trägerstoffe sind dabei ausgewählt aus der Gruppe der Tenside, Tensidcompounds, Di- und Polysaccharide, Silikate, Zeolithe, Carbonate, Sulfate und Citrate und werden in Mengen zwischen 65 und 95 Gew.-%, vorzugsweise von 70 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der entstehenden Duftstoff-Formkörper, eingesetzt.

Neben den durch das oben beschriebene Verfahren herstellbaren "Duftperlen" ist im Verfahren der vorliegenden Erfindung die Einarbeitung von Duftperlen bevorzugt, wie sie in der älteren deutschen Patentanmeldung 197 46 781.4 (Henkel KGaA) beschrieben werden. In dieser Schrift wird ein Verfahren zur Herstellung duftverstärkter Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. Komponenten hierfür mit Schüttgewichten oberhalb von 600 g/l offenbart, bei dem ein festes und im wesentlichen wasserfreies Vorgemisch aus Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds und/oder -rohstoffen hergestellt wird, das mindestens 0,1 Gew.-% Parfüm, bezogen auf das Vorgemisch, enthält und man dieses Vorgemisch einer Preßagglomeration unterwirft. Solche duftverstärkten Wasch- und Reinigungsmittel oder die oben genannten Duftstoff-Formkörper können in die Vorgemische des erfindungsgemäßen Verfahrens eingearbeitet werden.

15

Die Herstellung der hochdosierten Duftstoff-Formkörper gelingt durch Granulation oder Preßagglomeration. Bei der Granulation wird das Duftstoff-Formkörper-Vorgemisch durch die umlaufenden Mischwerkzeuge verdichtet und homogenisiert und zu Duftstoff-Formkörpern, insbesondere Duftperlen, granuliert. Die Granulation liefert dabei Duftperlen mit einem breiteren Kornspektrum (Grob- und Feinanteile), weshalb die Verfahrensvariante der Preßagglomeration gegenüber der Granulation bevorzugt ist.

20

Bei dem Verfahren der Preßagglomeration wird das Duftstoff-Formkörper-Vorgemisch unter Druck und unter Einwirkung von Scherkräften verdichtet und plastifiziert, dabei homogenisiert und anschließend formgebend aus den Apparaten ausgetragen. Die technisch bedeutsamsten Preßagglomerationsverfahren sind die Extrusion, die Walzenkompaktierung, und die Pelletierung.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Duftstoff-Formkörper-Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem Planetwalzenextruder oder einem 2-Wellen-Extruder bzw. 2-Schnecken-Extruder bzw. 2-Schnecken-Presse mit gleichlaufender oder gegenlaufender Schneckenführung zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudierte Temperatur aufgeheizt sein können. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch unter Druck, der vorzugsweise mindestens 25 bar beträgt, bei extrem hohen Durchsätzen in Abhängigkeit von dem eingesetzten Apparat aber auch darunter liegen kann, verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu etwa kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser der Lochdüsenplatte und die Strangschlängelänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorherbestimmten Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen seien hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis der abgeschlagenen primären Granulate liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von etwa 1 : 1 bis etwa 3 : 1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohextrudat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige Extrudatkörper erhalten werden können. Falls gewünscht können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, mit verwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten erfolgen. Dabei ist darauf zu achten, daß in dieser Stufe nur geringe Mengen an Feinkornanteil entstehen. Alternativ können Extrusionen/Verpressungen auch in Niedrigdruckextrudern, in der Kahl-Presse oder im Bextruder durchgeführt werden.

30

Ebenso wie im Extrusionsverfahren ist es auch in den anderen Herstellungsverfahren für Duftstoff-Formkörper bevorzugt, die entstandenen Primärgranulate/Kompakte einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt, insbesondere einer Verrundung zuzuführen, so daß letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige (perlensförmige) Körner erhalten werden können.

55

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Verfahren zur Herstellung der Duftstoff-Formkörper mittels einer Walzenkompaktierung durchgeführt. Hierbei wird das duftstoffhaltige feste Vorgemisch gezielt zwischen zwei glatte oder mit Vertiefungen von definierter Form versehene Walzen eindosiert und zwischen den beiden Walzen unter Druck zu einem blattförmigen Kompaktat, der sogenannten Schülpe, ausgewalzt. Die Walzen üben auf das Duftstoff-Formkörper-Vorgemisch einen hohen Liniendruck aus und können je nach Bedarf zusätzlich geheizt bzw. gekühlt werden. Bei der Verwendung von Glattwalzen erhält man glatte, unstrukturierte Schülpchenbänder, während durch die Verwendung strukturierter Walzen entsprechend strukturierte Schülpchen erzeugt werden können, in denen beispielsweise bestimmte Formen der späteren Duftstoff-Formkörper vorgegeben werden können. Das Schülpchenband wird nachfolgend durch eine Abschlag- und Zerkleinerungsvorgang in kleinere Stücke gebrochen und kann auf diese Weise zu Granulatkörnern verarbeitet werden, die durch weitere an sich bekannte Oberflächenbehandlungsverfahren weiter vergütet, insbesondere in annähernd kugelförmige Gestalt gebracht werden können.

35

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform Herstellung der Duftstoff-Formkörper mittels einer Pelletierung

40

45

50

55

60

65

durchgeführt. Hierbei wird das duftstoffhaltige feste Duftstoff-Formkörper-Vorgemisch auf eine perforierte Fläche aufgebracht und mittels eines druckgebenden Körpers unter Plastifizierung durch die Löcher gedrückt. Bei üblichen Ausführungsformen von Pelletpressen wird das Duftstoff-Formkörper-Vorgemisch unter Druck verdichtet, plastifiziert, mittels einer rotierenden Walze in Form feiner Stränge durch eine perforierte Fläche gedrückt und schließlich mit einer Abschlagvorrichtung zu Granulatkörnern zerkleinert. Hierbei sind die unterschiedlichsten Ausgestaltungen von Druckwalze und perforierter Matrize denkbar. So finden beispielsweise flache perforierte Teller ebenso Anwendung wie konkav oder konvex Ringmatrizen, durch die das Material mittels einer oder mehrerer Druckwalzen hindurchgedrückt wird. Die Preßrollen können bei den Tellergeräten auch konisch geformt sein, in den ringförmigen Geräten können Matrizen und Preßrolle(n) gleichläufigen oder gegenläufigen Drehsinn besitzen. Ein zur Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens geeigneter Apparat wird beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE 38 16 842 (Schlüter GmbH) beschrieben. Die in dieser Schrift offenbare Ringmatrizenpresse besteht aus einer rotierenden, von Preßkanälen durchsetzten Ringmatrize und wenigstens einer mit deren Innenfläche in Wirkverbindung stehenden Preßrolle, die das dem Matrizenraum zugeführte Material durch die Preßkanäle in einen Materialaustrag preßt. Hierbei sind Ringmatrize und Preßrolle gleichsinnig antreibbar, wodurch eine verringerte Scherbelastung und damit geringere Temperaturerhöhung des Vorgemisches realisierbar ist. Selbstverständlich kann aber auch bei der Pelletierung mit heiz- oder kühlbaren Walzen gearbeitet werden, um eine gewünschte Temperatur des Vorgemisches einzustellen.

Bei der Herstellung der Duftstoff-Formkörper ist es bevorzugt, die Granulation oder Preßagglomeration im wesentlichen wasserfrei durchzuführen. Dabei ist unter "im wesentlichen wasserfrei" ein Zustand zu verstehen, bei dem der Gehalt an flüssigen, d. h. nicht in Form von Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser vorliegendem Wasser unter 2 Gew.-%, vorzugsweise unter 1 Gew.-% und insbesondere sogar unter 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Duftstoff-Formkörper-Vorgemisch, liegt. Wasser kann dementsprechend im wesentlichen nur in chemisch und/oder physikalisch gebundener Form bzw. als Bestandteil der bei Temperaturen unterhalb 45°C bei einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegenden Rohstoffe bzw. Compounds, aber nicht als Flüssigkeit, Lösung oder Dispersion in das Duftstoff-Formkörper-Vorgemisch eingebracht werden. Dadurch, daß das Verfahren zur Herstellung der Duftstoff-Formkörper im wesentlichen wasserfrei – d. h. mit Ausnahme von Wassergehalten ("Verunreinigungen") der eingesetzten festen Rohstoffe wasserfrei – durchgeführt wird, wird ein ökologisch wertvolles Verfahren bereitgestellt, da durch den Verzicht auf einen nachfolgenden Trocknungsschritt nicht nur Energie gespart wird sondern auch Emissionen, wie sie überwiegend bei herkömmlichen Trocknungsarten auftreten, vermieden werden können. Darüber hinaus ermöglicht der Verzicht auf nachfolgende Trocknungsschritte erst die Einarbeitung empfindlicher oder flüchtiger Duftstoffe in das Vorgemisch und somit die Herstellung Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen.

Die Duftstoff-Formkörper, die im erfundungsgemäßen Verfahren mit weiteren Komponenten zu einem Tabletten-Vorgemisch aufbereitet werden, können hinsichtlich ihres Parfümgehalts breit variieren. Bevorzugt sind Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen, die 3 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 8 bis 20 Gew.-% Parfüm, bezogen auf das Gewicht der Duftstoff-Formkörper, enthalten.

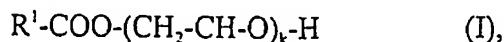
Als Parfümöl bzw. Duftstoffe können im Verfahren zur Herstellung der Duftstoff-Formkörper einzelne Riechstoffverbindungen, z. B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyryl, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat (DMBCA), Phenylethylacetat, Benzylacetat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrrylpropionat, Benzylsalicylat, Cyclohexylsalicylat, Floramat, Melusat und Jasmycyclat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether und Ambroxan, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8–18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxy-acetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone, α-Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpinol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen.

Solche Parfümöl können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z. B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller-Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Neben Parfüm enthalten die im erfundungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Duftstoff-Formkörper Trägerstoffe. Es ist hierbei bevorzugt, bezogen auf das Gewicht der Duftstoff-Formkörper 65 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 90 Gew.-%, Trägerstoff(e) aus der Gruppe der Tenside, Tensidcompounds, Di- und Polysaccharide, Silikate, Zeolith, Carbonate, Sulfate und Citrate einzusetzen. Diese Verbindungen bzw. Verbindungsklassen werden weiter unten beschrieben, da sie auch Bestandteile des Tabletten-Vorgemisches sein können.

Außer Parfüm und Trägerstoff(en) kann es von Vorteil sein, wenn die Duftstoff-Formkörper weitere Hilfsstoffe enthalten, die ihre Herstellung erleichtern oder ihre späteren Eigenschaften verbessern. Hier ist es bevorzugt, daß die Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen, bezogen auf das Gewicht der Duftstoff-Formkörper einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Polyethylenglycole, der Fettalkoholalkoxylate und der Fettsäurealkoxylate in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 9 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 7 Gew.-%, enthalten.

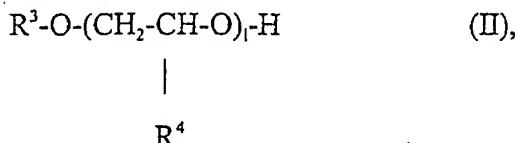
Die optional einzusetzenden Fettsäurealkoxylate lassen sich dabei durch die allgemeine Formel 1 beschreiben:



65

in der R^1 ausgewählt ist aus C_{7–17}-Alkyl- oder -Alkenyl, $\text{R}^2 = \text{-H}$ oder -CH_3 und $k = 2$ bis 10. Geeignete Fettalkoholalk-

oxylate genügen der Formel II:

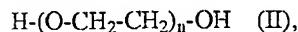


5

in der R^3 ausgewählt ist aus C_{8-18} -Alkyl- oder -Alkenyl, $\text{R}^4 = \text{-H}$ oder -CH_3 und $1 = 2$ bis 10 . In beiden Fällen lassen sich die entsprechenden Hilfsstoffe durch Ethoxylierung oder Propoxylierung von Fettsäuren bzw. Fettalkoholen in an sich bekannter Weise leicht herstellen, wobei technische Gemische der einzelnen Spezies aus ökonomischen Gründen bevorzugt sind.

Weitere geeignete Hilfsstoffe sind Polyethylenglycole (kurz: PEG), die durch die allgemeine Formel III beschrieben werden können:

15



in der der Polymerisationsgrad n von ca. 5 bis zu > 100.000 , entsprechend Molmassen von 200 bis $5.000.000 \text{ g mol}^{-1}$, variieren kann. Die Produkte mit Molmassen unter $25.000 \text{ g mol}^{-1}$ werden dabei als eigentliche Polyethylenglycole bezeichnet, während höhermolekulare Produkte in der Literatur oftmals als Polyethylenoxide (kurz: PEOX) bezeichnet werden. Die vorzugsweise eingesetzten Polyethylenglycole können eine lineare oder verzweigte Struktur aufweisen, wobei insbesondere lineare Polyethylenglycole bevorzugt sind, und endgruppenverschlossen sein.

Zu den insbesondere bevorzugten Polyethylenglykolen gehören solche mit relativen Molekülmassen zwischen 2000 und 12000 , vorteilhafterweise um 4000 , wobei Polyethylenglycole mit relativen Molekülmassen unterhalb 3500 und oberhalb 5000 insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4000 eingesetzt werden können und derartige Kombinationen vorteilhafterweise zu mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge der Polyethylenglykole, Polyethylenglycole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 3500 und 5000 aufweisen. Als Bindemittel können jedoch auch Polyethylenglycole eingesetzt werden, welche an sich bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar in flüssigem Zustand vorliegen; hier ist vor allem von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 200 , 400 und 600 die Rede.

25

Die Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen, werden im erfindungsgemäßen Verfahren nun mit weiteren Inhaltsstoffen und/oder Compounds von Wasch- und Reinigungsmitteln zu einem Tabletten-Vorgemisch aufbereitet, das in an sich bekannter Weise zu Tabletten verpreßt wird.

30

Wichtige Inhaltsstoffe, die in das Tabletten-Vorgemisch inkorporiert werden können, sind Tenside, Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Salze (wie Sulfate, Carbonate, Citrate usw., insbesondere Na- und K-Salze) sowie weitere übliche Waschmittel-Inhaltsstoffe und Compounds. Diese werden nachfolgend näher beschrieben.

35

In den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphoter Tenside beziehungsweise Mischungen aus diesen eingesetzt werden. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden. Der Gesamttonsidgehalt der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörper liegt bei 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Formkörpereigengewicht, wobei Tensidgehalte über 15 Gew.-% bevorzugt sind.

40

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfovetsäuren (Estersulfonate), z. B. die α -sulfonierte Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfeftsäuren geeignet.

45

Weitere geeignete Anionentenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit $0,3$ bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

55

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$ -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$ -Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die $\text{C}_{12}-\text{C}_{16}$ -Alkylsulfate und $\text{C}_{12}-\text{C}_{15}$ -Alkylsulfate sowie $\text{C}_{14}-\text{C}_{15}$ -Alkylsulfate bevorzugt. Auch $2,3$ -Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Anionentenside.

60

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2 -Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole mit im Durchschnitt $3,5$ Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18} -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

65

Weitere geeignete Anionentenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈-18-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(cn)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vortilchafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon. Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (IV),

45 R⁵

|

R-CO-N-[Z] (IV)

50 in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁵ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (V),

R⁶-O-R⁷

60 |

R-CO-N-[Z] (V)

65 in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R⁶ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R⁷ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen

Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fett-säuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführen werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, anionische(s) und nichtionische(s) Tensid(e) über das Verfahren in die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper einzubringen, wobei anwendungstechnische Vorteile aus bestimmten Mengenverhältnissen, in denen die einzelnen Tensidklassen eingesetzt werden, resultieren können.

So sind beispielsweise Wasch- und Reinigungsmittelformkörper besonders bevorzugt, bei denen das Verhältnis von Anionentensid(en) zu Niotensid(en) zwischen 10 : 1 und 1 : 10, vorzugsweise zwischen 7,5 : 1 und 1 : 5 und insbesondere zwischen 5 : 1 und 1 : 2 beträgt, wobei die Tenside im erfindungsgemäßen Verfahren über die Duftstoff-Formkörper oder über die Aufbereitungskomponenten im Tablettens-Vorgemisch in die Formkörper eingebracht werden können.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die hochdosierten Duftstoff-Formkörper mit mindestens einem Tensidgranulat vermischt werden.

Es kann aus anwendungstechnischer Sicht Vorteile haben, wenn bestimmte Tensidklassen in einigen Phasen der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper oder im gesamten Formkörper, d. h. in allen Phasen, nicht enthalten sind. Unter Phase wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedwede räumliche Trennung verstanden, also beispielsweise die Mehrphasigkeit in Mehrschicht- oder Ring-Kern- oder Manteltabletten. Einzelne Phasen entstehen dabei aber auch dadurch, daß die Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen, im erfindungsgemäßen Verfahren verpreßt werden, wobei die Duftstoff-Formkörper eine Phase bilden, während die andere Phase aus den weiteren Partikeln des Tablettens-Vorgemisches gebildet wird. Eine weitere wichtige Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht daher vor, daß mindestens eine Phase der Formkörper frei von nichtionischen Tensiden ist. Diese Variante läßt sich durch das erfindungsgemäße Verfahren besonders leicht realisieren, wenn nichtionische Tenside aus den Duftstoff-Formkörpern oder aus den übrigen Bestandteilen des Tablettens-Vorgemisches vollständig weggelassen werden.

Umgekehrt kann aber auch durch den Gehalt einzelner Phasen oder des gesamten Formkörpers, d. h. aller Phasen, an bestimmten Tensiden ein positiver Effekt erzielt werden. Das Einbringen der oben beschriebenen Alkylpolyglycoside hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, so daß Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Phase der Formkörper Alkylpolyglycoside enthält, was wiederum durch das Einbringen von APG in das Tablettens-Vorgemisch erreicht werden kann.

Ahnlich wie bei den nichtionischen Tensiden können auch aus dem Weglassen von anionischen Tensiden aus einzelnen oder allen Phasen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper resultieren, die sich für bestimmte Anwendungsgebiete besser eignen. Es sind daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper denkbar, bei denen mindestens eine Phase der Formkörper frei von anionischen Tensiden ist, wobei sich diese Realisierungsmöglichkeit analog der oben genannten durch das erfindungsgemäße Verfahren besonders leicht realisieren läßt, wenn anionische Tenside entweder aus den Duftstoff-Formkörpern oder aus den übrigen Bestandteilen des Tablettens-Vorgemisches vollständig weggelassen werden.

In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthält das zu verpressende Tablettens-Vorgemisch einen oder mehrere Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe, insbesondere aus der Gruppe der Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Farbstoffe und Desintegrationshilfsmittel. Diese werden nachfolgend beschrieben.

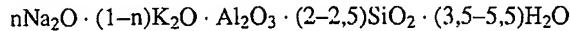
Neben den waschaktiven Substanzen sind Gerüststoffe die wichtigsten Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln. Über das erfindungsgemäße Verfahren können dabei alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe in die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eingebracht werden, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und – wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen- auch die Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{N}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Überdrucknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwachsene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und überdrückte röntgenamorphe Silikate.

DE 198 08 757 A 1

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX: vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann dabei sowohl als Gerüststoff in einem granularen Compound eingesetzt, als auch zu einer Art "Abpuderung" der gesamten zu verpressenden Mischung verwendet werden, wobei üblicherweise beide Wege zur Inkorporation des Zeoliths in das Vorgemisch genutzt werden. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als $10\text{ }\mu\text{m}$ (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Um den Zerfall hochverdichteter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, in diese einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpf (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt "Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie" (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Sprengmittel" bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen lässt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginat oder Cäsein-Derivate.

Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% und insbesondere 2 bis 4 Gew.-% eines Desintegrationshilfsmittels jeweils bezogen auf das Formkörperegewicht.

Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% und insbesondere 2 bis 4 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. $5\text{ }\mu\text{m}$ aufwärts und beispielweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von $200\text{ }\mu\text{m}$ kompaktierbar sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis in den Formkörpern enthalten.

Neben den genannten Bestandteilen Tensid, Builder und Desintegrationshilfsmittel, können über das erfundungsgermäße Verfahren weitere in Wasch- und Reinigungsmittel übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, AntiredepositionsmitTEL, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farübertragungs-Inhibitoren und Korrosionsinhibitoren in die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eingebracht werden.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren als alleiniger Bestandteil oder als Inhaltsstoff der Komponente b) eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylhexylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro 1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglykouril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Formkörper eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis und Streptomyces griseus gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus Bacillus lentsus gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hülsubstanz eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den erfundungsgemäßen Formkörpern kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Zusätzlich können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfundungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymeren.

Die Formkörper können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyrole anwesend sein, z. B. die Alkalosalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Um den ästhetischen Eindruck der erfundungsgemäßen Mittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

Es kann aus ästhetischen Gründen erwünscht sein, Formkörper herzustellen, bei denen nur einzelne Phasen oder Schichten eingefärbt sind. Dies ist mit dem erfundungsgemäßen Verfahren problemlos in den unterschiedlichsten Variationen möglich. So liegen – bedingt durch die Einarbeitung von Duftstoff-Formkörpern – bereits mindestens zwei Phasen im Formkörper vor, von denen man nur eine oder aber beide unterschiedlich einfärben kann und so zu "gesprengelten" Formkörpern gelangt.

Das Einfärben der einzelnen Phasen kann auf herkömmliche Weise durch die Zugabe von Farbstoffen oder Farbstofflösungen zu den Duftstoff-Formkörpern bzw. Granulaten oder Pulvern des Tabletten-Vorgemisches erfolgen. Bevorzugt ist allerdings der Einsatz durchgefärbter PudermitTEL, die die Oberfläche der Teilchen bedecken und so optisch ein durchgefärbtes Korn suggerieren. Hierdurch wird einerseits Farbstoff eingespart, andererseits werden Probleme durch die Inkorporation zu hoher Farbstoffinngungen in die Formkörper und demzufolge in die Waschflotte vermieden.

Die Herstellung der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper erfolgt im erfundungsgemäßen Verfahren in an sich bekannter Weise durch Verpressen des Tabletten-Vorgemisches, das die Duftstoff-Formkörper enthält. Zur Herstellung werden die Vorgemische in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unter-

stempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzenter scheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die

- 5 Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzenter scheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzentertablettenpressen variieren ja nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde. Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizontisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrize auf dem Matrizontisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizontisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw.
- 10 15 Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrize erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für die Vorgemische verbunden ist. Der Preßdruck auf das jeweilige Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeirollen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

Rundlauftpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei oder mehreren Füllschuhen versehen werden. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punkttabletten herstellbar, die einen zwiebelschalartenigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punkttabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

- 20 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen GmbH, Berlin, Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH) sowie Courtoy N.V., Halle (BE/LU). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS, D.

- 25 35 40 Die Formkörper können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden, wobei sie aus mehreren Phasen, d. h. Schichten, Einschlüssen oder Kernen und Ringen bestehen können. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylindrische Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darstellungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

- 45 50 Die portionierten Preßlinge können dabei jeweils als voneinander getrennte Einzelelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge der Wasch- und/oder Reinigungsmittel entspricht. Ebenso ist es aber möglich, Preßlinge auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseneinheiten in einem Preßling verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Für den Einsatz von Textilwaschmitteln in Maschinen des in Europa üblichen Typs mit horizontal angeordneter Mechanik kann die Ausbildung der portionierten Preßlinge als Tablettten, in Zylinder- oder Quaderform zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt ist. Handelsübliche Hydraulikpressen, Exzenterpressen oder Rundläuferpesssen sind geeignete Vorrichtungen insbesondere zur Herstellung derartiger Preßlinge.

- 55 60 Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Einspülkammer von handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen angepaßt, so daß die Formkörper ohne Dosierhilfe direkt in die Einspülkammer eindosiert werden können, wo sie sich während des Einspülvorgangs auflöst. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Waschmittelformkörper über eine Dosierhilfe problemlos möglich.

- 65 Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelartige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Riegel" an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Formkörperwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseits miteinander verbunden sind, verwirklicht werden. Hier bietet es sich aus optischen Gründen an, die Dreiecksbasis, die die einzelnen Segmente miteinander verbindet, als eine Phase auszubilden, während die Dreiecksspitze die zweite Phase bildet. Eine unterschiedliche Anfärbung beider Phasen ist in dieser Ausführungsform besonders reizvoll.

Nach dem Verpressen weisen die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylindrischer Formkörper kann über die Maßgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimmbar nach

$$65 \quad \sigma = \frac{2P}{\pi D t}$$

DE 198 08 757 A 1

Hierin steht σ für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

Das zu den Wasch- und Reinigungsmittelformköpern zu verpressende Vorgemisch kann die hochdosierten Duftstoff-Formkörper in variierenden Mengen enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß der Anteil der hochdosierten Duftstoff-Formkörper am zu verpressenden Vorgemisch 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 12 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% jcwciis bezogen auf das Vorgemisch, beträgt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von hochdosierten Duftstoff-Compounds, insbesondere Duftperlen, mit Schüttgewichten oberhalb 700 g/l, die durch Granulation oder Preßagglomeration hergestellt wurden, in Wasch- und Reinigungsmittelformköpern.

Durch die Einarbeitung des Parfüms in dieser konzentrierten und durch seine Herstellungsweise äußerst homogenen Form werden die physikalischen Eigenschaften der Formkörper positiv beeinflußt. Die Neigung des Parfüms, unter dem Preßdruck beim Pressen der Tabletten über den gesamten Formkörper zu migrieren, wird unterbunden und das hydrophobierende Parfümöl auf diese Weise in engen Teilbereichen der Tablette konzentriert. Hierdurch weisen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper mindestens genauso positive Eigenschaften auf wie völlig parfümfreie Formkörper.

Gegenüber parfümhaltigen Formköpern sind nicht nur die physikalischen Eigenschaften der Formkörper, sondern auch die olfaktorischen Merkmale der Mittel und der mit den Mitteln behandelten Textilien deutlich verbessert. Wie bei den "Duftperlen" in der älteren deutschen Patentanmeldung 197 46 781.4 beobachtet, ist auch bei den Wasch- und Reinigungsmittelformköpern der vorliegenden Erfindung ein besserer Geruchseindruck der Formkörper und der mit den aus ihnen bereiteten Waschläufen behandelten Textilien zu beobachten.

Beispiele

Nach der Lehre der älteren deutschen Patentanmeldung 197 46 780.6 wurden Duftperlen hergestellt, indem ein sprühgetrocknetes Tensidgranulat (Trägerstoff) mit weiteren Hilfsstoffen und Parfüm vermischt und anschließend in einen Zweiwellenextruder der Fa. Lihotzky gegeben und unter Druck plastifiziert und extrudiert wurde.

Die Zusammensetzung des sprühgetrockneten Tensidgranulats ist in Tabelle 1, die Zusammensetzung des Duftperlen-Vorgemisches in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 1

sprühgetrocknetes Tensidgranulat [Gew.-%]

Na-C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonat	26,17
Natriumcarbonat	4,00
Zeolith 4A	55,63
Salze aus Lösung	0,70
Wasser	13,00
Natriumhydroxid	0,50

Tabelle 2

Duftperlen-Vorgemisch [Gew.-%]

C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol	5,0
Zeolith X	10,0
PEG 4000	4,0
Tensidgranulat (Tabelle 1)	68,0
Parfümöl	10,0

Das plastifizierte Vorgemisch verließ den Extruder bei einem Druck von 85 bar durch eine Lochplatte mit Austrittsbohrungen von 0,5 bzw. 0,7 bzw. 0,85 bzw. 1,2 mm Durchmesser.

Die extrudierten Stränge wurden mit einem rotierenden Abschlagmesser auf ein Länge/Durchmesser-Verhältnis von

DE 198 08 757 A 1

ca. 1 abgeschlagen und in einem Marumerizer® verrundet.

Parallel zu den Duftperlen wurde durch Granulation ein weiteres Tensidgranulat hergestellt, das die in Tabelle 3 angegebene Zusammensetzung aufwies:

5

Tabelle 3

Tensidgranulat [Gew.-%]

10	C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonat	18,6
15	C ₁₂₋₁₈ -Fettalkoholsulfat	5,4
20	C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO	5,7
25	Seife	1,6
30	Natriumcarbonat	16,6
35	Natriumsilikat	5,4
40	Zeolith A (wasserfreie Aktivsubstanz)	29,9
45	optischer Aufheller	0,3
50	Na-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat	0,8
55	Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer	5,4
60	Wasser, Salze	10,3

40 Es wurden nun die Tabletten-Vorgemische E1 sowie V1 und V2 hergestellt, indem das in Tabelle 3 beschriebene Tensidgranulat mit weiteren Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffen abgemischt wurde. Das erfindungsgemäße Vorgemisch E1 enthielt dabei die in Tabelle 2 beschriebenen Duftperlen, während das Parfüm im Vergleichsbeispiel V1 in entsprechender Menge direkt auf das Vorgemisch aufgesprüht wurde. Zum Vergleich wurde weiter ein parfümfreies Vorgemisch V2 hergestellt.

45 Die Vorgemische wurden in einer Korsch-Tablettenpresse zu Waschmitteltabletten verpreßt. Dabei wurde der Preßdruck so eingestellt, daß jeweils drei Serien von Formkörpern erhalten wurden (E1, E1', E1'', analog für V1 und V2), die sich in ihrer Härte unterscheiden. Die Zusammensetzung der zu verpressenden Vorgemische (und damit der daraus hergestellten Formkörper) zeigt Tabelle 4.

50

55

60

65

DE 198 08 757 A 1

Tabelle 4

Vorgemische/Wasch- und Reinigungsmittelformkörper [Gew.-%]

	E1	V1	V2
Tensidgranulat (Tabelle 3)	56,8	61,3	61,8
Natriumperborat-Monohydrat	17,8	17,8	17,8
Tetraacetylenthylendiamin	7,3	7,3	7,3
Paraffin-Silikon-Entschäumer 15% auf Soda	3,5	3,5	3,5
Enzyme	2,5	2,5	2,5
Terephthalsäure-Ethylenglycol-PEG-Ester	1,1	1,1	1,1
Duftperlen (Tabelle 2)	5,0	-	-
Parfümöl	-	0,5	-
Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis	5,0	5,0	5,0
Zeolith A (Pudermitte)	1,0	1,0	1,0

Die Härte der Tabletten wurde durch Verformung der Tablette bis zum Bruch gemessen, wobei die Kraft auf die Seitenflächen der Tablette einwirkte und die maximale Kraft, der die Tablette standhielt, ermittelt wurde.

Zur Bestimmung des Tablettenzerfalls wurde die Tablette in ein Becherglas mit Wasser gelegt (600 ml Wasser, Temperatur 30°C) und die Zeit bis zum vollständigen Tablettenzerfall gemessen. Die experimentellen Daten zeigt Tabelle 5:

Tabelle 5

Waschmittabletten [physikalische Daten]

Tablette	E1	E1'	E1''	V1	V1'	V1''	V2	V2'	V2''
Tablettenhärte	40 N	53 N	63 N	41 N	50 N	62 N	41 N	51 N	60 N
Tablettenzerfall	10 sec	14 sec	21 sec	14 sec	22 sec	53 sec	9 sec	16 sec	21 sec

Die Daten in Tabelle 5 zeigen, daß die Einarbeitung des Parfüms über hochdosierte Duftstoff-Formkörper deutliche Vorteile mit sich bringt: Zum einen hängt die Zerfallszeit der Tabletten bei weitem nicht so stark von der Tablettenhärte ab wie bei Tabletten, in denen das Parfüm auf das Vorgemisch aufgesprüht wurde (Vergleich E1 : V1), zum anderen erreichen die erfundungsgemäßen Formkörper trotz des Einsatzes von Parfüm bei gleicher Härte die guten Zerfallszeiten parfümfreier Tabletten, bzw. übertreffen diese sogar (Vergleich E1 : V2).

Auch die olfaktorischen Eindrücke der erfundungsgemäß hergestellten Formkörper sind denen herkömmliche hergestellter Formkörper überlegen. Hierzu wurden die Formkörper E1 und V1 verglichen.

Die Zusammensetzung des in der Formkörpern bzw. den Duftperlen enthaltenen Parfümöls ist in Tabelle 6 angegeben. Die Beduftung des Produkts sowie von behandelten Textilien (Baumwolle) wurde als subjektiver Geruchseindruck von Parfümeuren beurteilt. Hierbei geben die Zahlenwerte in der Bewertungstabelle (Tabelle 7) die Anzahl der Parfümeure an, die die jeweiligen Produkte bzw. die mit dem jeweiligen Mittel behandelten Textilien als "stärker duftend" eingestuft haben. Von den 7 Parfümeuren haben also 6 die erfundungsgemäß hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper als besser bewertet. Die Ergebnisse der Riechtests sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 198 08 757 A 1

Tabelle 6

Zusammensetzung des Parfümöls [Gew.-%]

5	Phenylethylalkohol	52,0
10	Dimethylbenzylcarbinylacetat	2,5
15	Iraldein gamma	5,0
20	Phenyllessigsäure	0,5
25	Geranylacetat	2,0
30	Benzylacetat	30,
	Rosenoxid L 10% in DPG	2,5
	Romilat	20,
	Irotyl	0,5
	Cyclohexylsalicylat	20,0
	Floramat	10,0

Tabelle 7

Duftverstärkung (Präferenz der Intensität)

35		Parfümeure (Präferenz der Intensität)		
		Produkt	feuchte Wäsche	trockene Wäsche
40	EI (5 % Parfümöl in Duftperlen)	1	2	2
	V1 (0,5 % Parfümöl, aufgesprührt)	6	5	5

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, dadurch gekennzeichnet, daß man hochdosierte Duftstoff-Compounds durch Granulation oder Preßagglomeration herstellt, mit weiteren pulverförmigen und/oder granularen Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffen vermischt und dieses Vorgemisch in an sich bekannter Weise zu Formkörpern verpreßt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hochdosierten Duftstoff-Compounds ein Schüttgewicht oberhalb 700 g/l aufweisen.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß hochdosierte Duftstoff-Compounds, insbesondere Duftperlen, eingesetzt werden, die durch im wesentlichen wasserfreie Granulation oder Preßagglomeration hergestellt wurden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen, 3 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 8 bis 20 Gew.-% Parfüm, bezogen auf das Gewicht der Duftstoff-Formkörper, enthalten.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen, bezogen auf das Gewicht der Duftstoff-Formkörper 65 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 90 Gew.-%, Trägerstoff(e) aus der Gruppe der Tenside, Tensidcompounds, Di- und Polysaccharide, Zeolithen, Carbonate, Sulfate und Citrate enthalten.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen, bezogen auf das Gewicht der Duftstoff-Formkörper einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Polyethylenglycole, der Fetalkoholalkoxylate und der Fettsäurealkoxylate in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 9 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 7 Gew.-%, enthalten.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die hochdosierten Duftstoff-Form-

DE 198 08 757 A 1

körper mit mindestens einem Tensidgranulat vermischt werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das zu verpressende Vorgemisch einen oder mehrere Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe, insbesondere aus der Gruppe der Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Farbstoffe und Desintegrationshilfsmittel, enthält.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der hochdosierten Duftstoff-Formkörper am zu verpressenden Vorgemisch 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 12 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gcw.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch, beträgt.

10. Verwendung von hochdosierten Duftstoff-Compounds, insbesondere Duftperlen, mit Schüttgewichten oberhalb 700 g/l, die durch Granulation oder Preßagglomeration hergestellt wurden, in Wasch- und Reinigungsmittel-formköpern.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -